



TITLE:

HOPG基板上における分子配列のモデリング

AUTHOR(S):

廣瀬, 崇至

CITATION:

廣瀬, 崇至. HOPG基板上における分子配列のモデリング. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2014, 2013: 92-92

ISSUE DATE:

2014-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/186372>

RIGHT:

HOPG 基板上における分子配列のモデリング

Model study of molecular ordering on the HOPG surface

京都大学工学研究科 合成・生物化学専攻 廣瀬 崇至

【背景と目的】

単一の分子を電子素子として応用することを目指す分子エレクトロニクス分野は、より高度な動作原理をもつデバイスおよび究極の省エネルギーデバイスを実現する観点から近年大きな注目を集めている。走査型トンネル顕微鏡 (STM) は単一分子を識別できる優れた空間分解能を有しており、基板上に固定された分子の電気的特性を調査すること可能である。ジアリールエテンは、着色体の熱安定性や高い光耐久性を有するフォトクロミック化合物であり、分子レベルでのスイッチング素子やメモリー材料としての応用が期待されている。本研究では、我々の研究室で合成したジアリールエテン誘導体の分子配列を高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 基板上において観測し、その光応答性を検討することを目的とした。

【検討内容】

本研究で用いたジアリールエテンは、HOPG 基板と高い親和性を持つ長鎖アルキル基と基板上での分子配列を安定化させることが期待される水素結合ネットワークを形成するアミド基を分子の両端に有している。このジアリールエテンの開環体は、オクタン酸/HOPG 界面上で安定な二次元分子配列を形成することが認められた。得られた分子配列の格子定数および配列パターンを参考にして分子配列モデルを MM/MD 計算によりシミュレーションすることを検討した。計算では適度な大きさの HOPG 基板を計算に含め、構造最適化プロセスの中で HOPG 基板の炭素原子の座標を固定する制限を加えた。また、分子間水素結合の影響を考慮することを目的として、MM/MD 計算の力場には DREIDING force field を採用した。

【結果・考察】

得られた分子配列の格子定数は $a = 6.3 \pm 0.2$ nm, $b = 1.04 \pm 0.04$ nm, $\alpha = 88.6 \pm 0.9^\circ$ であった。また、観測された配列パターンを STM 観測により詳細に調査した所、ジアリールエテン 1 分子と考えられる輝点からアルキル鎖が 2 本同じ方向に伸びている様子が認められた。これらの実験結果を基にして MM/MD 計算を行った所、パラレル配座を取るジアリールエテン開環体の 2 分子が head-to-head に配列しており、アミド基による分子間水素結合ネットワークを介して HOPG 基板上でストライプパターン状の分子配列を形成していることが明らかとなった。この結果は、パラレル配座を取ることができないジアリールエテンの開環体が HOPG 基板上で安定な分子配列を形成しないことを説明する上で重要な知見である。本研究では更に (i) 紫外・可視光照射を用いてジアリールエテンの二次元分子配列の形成と消滅が室温・固液界面上で可逆に制御できること、(ii) アミド基による水素結合ネットワークに由来して、HOPG 基板上における分子配列形成プロセスが高い協同性を有していることなどを明らかにし、光応答性の二次元分子配列挙動を分子レベルで設計・制御する上で重要な指針を得ることに成功した。

【参考論文】

"Phototriggered Formation and Disappearance of Surface-Confined Self-Assembly Composed of Photochromic 2-Thienyl-Type Diarylethene: A Cooperative Model at the Liquid/Solid Interface"

Soichi Yokoyama, Takashi Hirose, Kenji Matsuda

Chem. Commun. **2014**, Advance Article. [Doi: 10.1039/c3cc48895k]